

Process for the preparation of dry vinyl chloride suspension polymers

Patent number: DE3505238
Publication date: 1986-08-21
Inventor: MIELKE INGOLF DR (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- **international:** C08F14/06; C08F2/20; C08F6/24
- **european:** C08F14/06, C08F6/00B2
Application number: DE19853505238 19850215
Priority number(s): DE19853505238 19850215

Abstract of DE3505238

A process is described for the preparation of dry vinyl chloride polymers in which the polymerisation is carried out in aqueous suspension with addition of a water-soluble alkaline compound when the vinyl chloride conversion has reached from 10 to 70 % by weight, based on the vinyl chloride employed. After the residual monomers have been removed, the majority of the water has been decanted off and after conventional brief drying in an air-lift dryer, subsequent drying is carried out in a warmed stream of gas at from 35 to 90 DEG C for from 5 to 45 minutes. The extended subsequent drying lasting from 1 to 3 hours which is otherwise conventional is thus unnecessary.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3505238 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:
C08F 14/06
C 08 F 2/20
C 08 F 6/24

⑳1 Aktenzeichen: P 35 05 238.4
⑳2 Anmeldetag: 15. 2. 85
⑳3 Offenlegungstag: 21. 8. 86

PTO HAS COPY

Benördeneigentum

DE 3505238 A1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Mielke, Ingolf, Dr., 8269 Burgkirchen, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von trockenen Vinylchlorid-Suspensionspolymerisaten

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von trockenen Vinylchloridpolymerisaten beschrieben, wobei in wäßriger Suspension polymerisiert wird unter Zugabe einer wasserlöslichen alkalischen Verbindung, wenn der Vinylchloridumsatz 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid, erreicht hat. Nach Entfernung der Restmonomeren, Abdekantieren der Hauptmenge des Wassers und üblicher Kurztrocknung im Stromtrockner schließt sich eine Nach-trocknung in einem erwärmten Gasstrom bei 35 bis 90°C während 5 bis 45 min an. Die sonst übliche 1 bis 3 h dauernde Langzeit-Nach-trocknung entfällt dadurch.

DE 3505238 A1

15.02.85

3505238

HOE 85/F 900

- 17 -

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von trockenen Vinylchlorid-polymerisaten durch Polymerisation von Vinylchlorid für sich allein oder in Gegenwart von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf Vinylchlorid, Monomeren, die mit Vinylchlorid copolymerisierbar sind und/oder bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf Vinylchlorid, Polymeren, die mit Vinylchlorid pfropfpolymerisierbar sind, in wäßriger Suspension in Gegenwart mindestens eines öllöslichen Initiators, mindestens eines Suspendiermittels und mindestens einer wasserlöslichen alkalischen Verbindung sowie gegebenenfalls weiterer Polymerisationshilfsstoffe, nach Abschluß der Polymerisation Entfernen des oder der restlichen Monomeren, Abtrennen der Hauptmenge der wäßrigen Flotte und Trocknen des feuchten Polymerisates in einem erwärmten Gasstrom, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche alkalische Verbindung zu der Polymerisationsmischung gegeben wird, wenn letztere einen Vinylchlorid-Umsatz von 10 bis 70 % erreicht hat, wobei die Zugabemenge so bemessen wird, daß der pH-Wert der Polymerisationsmischung 4 bis 10 beträgt, und daß nach der üblichen Kurzzeit-Trocknung das noch 0,4 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, Wasser enthaltende Polymerisat einer Behandlung bei 35 bis 90 °C während einer mittleren Verweilzeit von 5 bis 45 min in einem erwärmten Gasstrom unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche alkalische Verbindung zugesetzt wird, wenn der Vinylchlorid-Umsatz 20 bis 60 % beträgt.

ORIGINAL INSPECTED

15.02.85

3505238

- 18 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der Kurzzeit-Trocknung die Behandlung des Polymerisates während einer mittleren Verweilzeit von 10 bis 30 min erfolgt.

5

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Vinylchlorid mit Vinylacetat copolymerisiert wird, wobei die Zugabemenge der wasserlöslichen alkalischen Verbindung so bemessen wird, daß die Polymerisationsmischung einen pH-Wert von 4 bis 6 aufweist.

10

3
15.00.85

3505238

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

HOE 85/F 900

Dr.S-ba

Werk Gendorf

Verfahren zur Herstellung von trockenen Vinylchlorid-Suspensionspolymerisaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäß nachfolgendem Anspruch 1.

Die Polymerisation von Vinylchlorid in wäßriger Suspension in Gegenwart mindestens einer wasserlöslichen, meist anorganischen alkalischen Verbindung ist bekannt. Die Zugabe einer solchen Verbindung erfolgt häufig, um die Belagsbildung an den Wänden des Polymerisationsgefäßes herabzusetzen. So ist beispielsweise aus US-PS 3 488 328 ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylchlorid in wäßrigem Medium in Gegenwart eines wasserlöslichen polymeren Suspendiermittels bekannt, bei dem das wäßrige Medium einen alkalischen pH-Wert über 9 aufweist und zwischen 0,01 und 5 Gew.-% eines nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittels sowie 0,5 bis 20 Gew.-% eines organischen Lösungsmittels enthält (die Gewichtsprozent-Angaben beziehen sich auf monomeres Vinylchlorid). Zur Erzielung des gewünschten pH-Wertes können eine Vielzahl von alkalischen Verbindungen zugesetzt werden. Nach den Beispielen wird der pH-Wert vor Beginn der Polymerisation eingestellt.

Bei einem weiteren aus DE-OS 22 63 181 bekannten Verfahren zur Verhinderung von Polymerbelägen wird Vinylchlorid in wäßriger Suspension in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf Monomeres, an Erdalkalisalzen von Copolymeren der Maleinsäure polymerisiert. Der pH-Wert der Polymerisationsflotte liegt meistens zwischen 6 und etwa 9, als Hilfssubstanzen können zum Beispiel Puffersalze wie Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat, Calciumcarbonat und

Alkaliphosphate eingesetzt werden. Nach den Beispielen wird der pH vor der Polymerisation mit NH_4OH eingestellt, oder es wird Natriumbicarbonat zugesetzt.

- 5 Aus DE-OS 25 18 814 ist ein weiteres Verfahren zur Belagsverhinderung durch Zugabe eines Ammonium- oder Alkalimetallborates als Puffer zur Reaktionsmischung und Durchführung der Polymerisation bei pH 7,5 bis 10 bekannt. Auch hier wird das Borat vor Beginn der Polymerisation
10 zugesetzt.

- In der DE-OS 26 19 877 ist ein Verfahren zur Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid beschrieben, bei dem man das Polymerisat mit einem monobasischen Hydroxid am
15 Schluß der Polymerisation behandelt, bevor das nicht-umgewandelte Vinylchlorid entfernt ist. Man setzt vorzugsweise eine solche Menge des monobasischen Hydroxids ein, daß der pH-Wert der Suspension wenigstens gleich 7 ist, jedoch 12 nicht überschreitet. Hierdurch wird die
20 Anfangshitzestabilität des erzeugten Polymeren verbessert.

- Es wurde nun gefunden, daß bei der Suspensionspolymerisation und Copolymerisation des Vinylchlorids besonders leicht und schnell trocknende Produkte erhalten werden,
25 wenn der Alkalizusatz zur Polymerisationsflotte während der Polymerisation in einem bestimmten Bereich des erzielten Vinylchlorid-Umsatzes erfolgt. Diesser Effekt ermöglicht es, die bisher übliche Langzeittrocknung zur Erzielung des marktüblichen geringen Restwasser-Gehaltes
30 des Polymerisates einzusparen und durch eine wesentlich energie günstigere Mittelzeit-Trocknung zu ersetzen.

- Die erfindungsgemäße Wirkung tritt nicht auf, wenn das Alkali gemäß dem Verfahren der oben näher beschriebenen
35 DE-OS 26 19 877 erst am Ende der Polymerisation zugesetzt wird. Bei Zugabe des Alkalis am Anfang der Polymerisation

werden andere Nachteile wie ungünstige Beeinflussung des Initiatorzerfalls und negative Auswirkungen auf die Kornmorphologie des erzeugten Polymeren festgestellt. Unterbleibt aus diesen Gründen der anfängliche Alkalizusatz, so wird der erfindungsgemäße Effekt ebenfalls nicht erreicht, wie nachfolgende Vergleichsversuche zeigen.

Das neue Verfahren zur Herstellung von trockenen Vinylchloridpolymerisaten durch Polymerisation von Vinylchlorid für sich allein oder in Gegenwart von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf Vinylchlorid, Monomeren, die mit Vinylchlorid copolymerisierbar sind, und/oder bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf Vinylchlorid, Polymeren, die mit Vinylchlorid pfropfpolymerisierbar sind, in wäßriger Suspension, in Gegenwart mindestens eines öllöslichen Initiators, mindestens eines Suspendiermittels und mindestens einer wasserlöslichen alkalischen Verbindung, sowie gegebenenfalls weiterer Polymerisations-Hilfsstoffe, nach Abschluß der Polymerisation Entfernen des oder der restlichen Monomeren, Abtrennen der Hauptmenge der wäßrigen Flotte und Trocknen des feuchten Polymerisates in einem erwärmten Gasstrom ist dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlösliche alkalische Verbindung zu der Polymerisationsmischung gegeben wird, wenn letztere einen Vinylchlorid-Umsatz von 10 bis 70 % erreicht hat, wobei die Zugabemenge so bemessen wird, daß der pH-Wert der Polymerisationsmischung 4 bis 10 beträgt, und daß nach der üblichen Kurzzeit-Trocknung das noch 0,4 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, Wasser enthaltende Polymerisat einer Behandlung bei 35 bis 90 °C während einer mittleren Verweilzeit von 5 bis 45 min in einem erwärmten Gasstrom unterzogen wird.

Als wasserlösliche alkalische Verbindung kommen beispielsweise in Frage die Alkali-, Ammonium- oder Erdalkali-Hydroxide wie Natrium-, Kalium-, Calciumhydroxid sowie die Alkali oder Ammoniumsalze der Kohlensäure, der Phosphorsäure sowie aliphatischer Monocarbonsäuren wie Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Ammoniumcarbonat, Dikaliumhydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumacetat, Kaliumformiat. Diese Substanzen können als solche oder vorzugsweise in Wasser gelöst verwendet werden. Die Zugabe kann im genannten Umsatzbereich auf einmal, in Portionen oder kontinuierlich erfolgen.

Die Menge der zuzusetzenden wasserlöslichen alkalischen Verbindung wird so gewählt, daß der pH-Wert der Polymerisationsmischung nach der Zugabe 4 bis 10 beträgt. Bei der Suspensionspolymerisation von Vinylchlorid in wäßrigem Medium, ohne Zugabe alkalischer beziehungsweise Puffersubstanzen, stellt sich im Verlauf der Polymerisation in der Regel ein pH-Wert von 2 bis 3 ein. Hierbei tritt die erfindungsgemäße Wirkung nicht ein, ein deutlicher Effekt ist erst bei und oberhalb pH 4 zu beobachten. Oberhalb pH 10 wird kein zusätzlicher Effekt festgestellt, dagegen werden Nachteile durch Verschlechterung der Thermostabilität des erzeugten Polymeren und ein zu starker Initiatorzerfall beobachtet. Vorzugsweise wird durch die Zugabe der alkalischen wasserlöslichen Verbindung ein pH-Wert von 4 bis 8 eingestellt, wobei man vorteilhaft bei Vinylchlorid-Homopolymerisationen und -Co- sowie -Pffropfpolymerisationen mit Monomeren beziehungsweise Polymeren, die nicht in alkalischem Medium zur Spaltung (Verseifung) neigen, mehr im oberen pH-Wert-Bereich etwa 6 bis 8 und bei Vinylchlorid-Co- und -Pffropfpolymerisationen mit Monomeren beziehungsweise Polymeren, die gegen alkalische Spaltung (Verseifung) empfindlich

15 7 0000

3505238

sind, beispielsweise Copolymerisationen mit Vinylestern, mehr im unteren pH-Wert-Bereich von 4 bis 6 arbeitet. Anstelle einer kann auch ein Gemisch mehrerer wasserlöslicher alkalischer Verbindungen eingesetzt werden.

5

Man polymerisiert zunächst ohne Zusatz der alkalischen Verbindung, bis ein Umsatz von mindestens 10 Gew.-% (bezogen auf eingesetztes monomeres Vinylchlorid) erreicht ist und gibt die wasserlösliche alkalische Verbindung, wie oben näher beschrieben, zu, solange der Vinylchlorid-Umsatz nicht über 70 Gew.-%. Erfolgt die Alkalizugabe bei höheren Umsätzen als 70 Gew.-%, wird die erfindungsgemäße Wirkung nur schwach oder gar nicht mehr festgestellt, während bei Vinylchlorid-Umsätzen unter 10 Gew.-%, wie oben bereits ausgeführt, eine nachteilige Beeinflussung der Kornmorphologie, insbesondere die Bildung von Grobkorn und eine ungünstige Beschleunigung des Initiatorzerfalls, festgestellt wird. Vorteilhaft erfolgt die Zugabe der wasserlöslichen alkalischen Verbindung, wenn der Vinylchlorid-Umsatz 20 bis 60 Gew.-% beträgt.

Nach Beendigung der Polymerisation wird das Polymerisationsgefäß wie üblich entspannt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird nach bekannten Verfahren, beispielsweise mit einer Dekanterzentrifuge, von der Hauptmenge der wäßrigen Flotte getrennt. Vor oder nach dieser Abtrennung werden in ebenfalls bekannter Weise bei der Polymerisation nicht-umgesetzte Monomere weitgehend entfernt. Anschließend erfolgt die übliche Kurzzeit-Trocknung des feuchten Polymerisates mit einem erwärmten Gasstrom, in der Regel Luft, in einem Stromtrockner, bei Eingangstemperaturen des erwärmten Gases von 90 bis 160 °C und Ausgangstemperaturen von etwa 45 bis 80 °C, bei Verweilzeiten des Polymeren im Bereich von 2 bis etwa 5 s. Während das Polymere nach

Abtrennen des Hauptteils der wäßrigen Flotte noch etwa 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Polymere, Wasser enthält, verläßt es den Stromtrockner mit einem Wassergehalt von etwa 1 bis 6 Gew.-%. Dieser Rest-Feuchtigkeits-
5 gehalt ist für die meisten Anwendungen zu hoch, so daß nun üblicherweise eine weitere Trocknung in einem Langzeittrockner vorgenommen werden muß, da die genannte Rest-Feuchtigkeit hartnäckig vom Polymeren festgehalten und erst bei einer Langzeitbehandlung, in der Regel 1
10 bis 3 h, abgegeben wird. Für diese Langzeit-Trocknung sind Drehrohr- und Fließbett-Trockner üblich. Der vergleichsweise hohe Zeitaufwand mindert die Kapazität der Trockenanlage beziehungsweise erfordert einen hohen Investitionsaufwand für große Apparate, um die vom Strom-
15 trockner in kurzer Zeit gelieferten Mengen durchsetzen zu können. Außerdem ist zum Betrieb der Apparate ein beträchtlicher Energieaufwand notwendig, da frisches Trockengas erwärmt und der Drehrohr-Trockner darüberhinaus noch mechanisch bewegt werden muß.

20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die übliche Langzeit-Trocknung nicht erforderlich, da das Polymerisat entweder bereits nach Verlassen des Stromtrockners einen deutlich niedrigeren Wassergehalt aufweist, oder
25 wenn dies nicht der Fall ist, in der notwendigen Nach-trocknung die Restfeuchte wesentlich schneller verliert, als nach konventionellem Verfahren. Eine Nach-trocknung bei 35 bis 90 °C während einer mittleren Verweilzeit des Polymeren von 5 bis 45 min in dem erwärmten Gas-
30 strom ist ausreichend, um die notwendige geringe Restfeuchte von 0,1 bis 0,2 Gew.-% Wasser, bezogen auf das getrocknete Polymere, zu erreichen. Unter 5 min Nachbehandlungszeit wird der erstrebte Trocknungseffekt im
allgemeinen nicht erreicht, über 45 min Nachbehandlungs-
35 dauer ist in der Regel kein zusätzlicher Effekt zu

beobachten, im Gegenteil treten in zunehmendem Maße Schwierigkeiten durch Polymeranbackungen an den Apparateteilen sowie thermische Schädigung des Polymeren auf. Ferner würden die beim bisher üblichen Verfahren großen Apparate mit hohen Investitionskosten notwendig sein. - Vorzugsweise wird während einer mittleren Verweilzeit von 10 bis 30 min nachgetrocknet.

Für die verkürzte Nachtrocknung nach dem neuen Verfahren können kleinere Apparate, die niedrigere Investitionskosten und geringeren Energiebedarf erfordern, verwendet werden, beispielsweise wie bisher ein Drehrohr oder ein Fließbett, jedoch sind auch andere Apparate möglich, die besonders energiegünstig arbeiten, wie zum Beispiel der in DE-PS 24 32 627 beschriebene, nachfolgend "Zyklontrockner" genannte Apparat. Da die Nachtrocknung nach dem neuen Verfahren bei einem vergleichsweise niedrigen Temperaturniveau erfolgen kann, ist es möglich, das aus dem Stromtrockner kommende Produkt einschließlich des austretenden Trockengases in den Apparat für die Nachtrocknung einzuführen, so daß letztere besonders energiegünstig ausgeführt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Polymerisation von Vinylchlorid in wäßriger Suspension in Gegenwart von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, mit Vinylchlorid copolymerisierbaren Monomeren, wobei gute Ergebnisse in Gegenwart von 1 bis 15 Gew.-% copolymerisierbarer Monomere erzielt werden. Gute Ergebnisse liefert auch die Homopolymerisation von Vinylchlorid. Das Verfahren kann auch zur Pfropfcopolymerisation von Vinylchlorid verwendet werden, wobei neben Vinylchlorid noch andere copolymerisierbare Monomere zugegen sein können.

Es werden hierbei von 0,3 bis zu 15 Gew.-%,

vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, von Polymeren, die mit Vinylchlorid pfropfcopolymerisierbar sind, eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Vinylchlorid-Homo-
 5 -Co-oder -Ppropfcopolymerisate wird durchgeführt in Gegenwart von 0,001 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf Monomere, radikalbildender Katalysatoren, wie zum Beispiel Diaryl-, Diacylperoxide wie Diacetyl-, Acetylbenzoyl-, Dilauroyl-, Di-
 10 benzoyl-, Bis-2,4-dichlorbenzoyl-, Bis-2-methylbenzoylperoxid; Dialkylperoxide wie Di-tert.-butylperoxid, Perester wie tert.-Butylpercarbonat; tert.-Butylperacetat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat; Dialkylperoxy-di-carbonate wie Diisopropyl-, Diethyl-
 15 hexyl-, Dicyclohexyl-, Diethylcyclohexylperoxy-dicarbonate; gemischte Anhydride von organischen Sulfopersäuren und organischen Säuren wie Acetylcyclohexylsulfonylperoxid; als Polymerisationkatalysatoren bekannte Azoverbindungen wie Azoisobuttersäurenitril, außerdem gegebenenfalls Zusätzen von Persulfaten wie Kalium- Na-
 20 trium- oder Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid oder anderen wasserlöslichen Peroxiden sowie Mischungen verschiedener Katalysatoren, wobei peroxidische Katalysatoren auch in Gegenwart von 0,01 bis
 25 1 Gew.-%, bezogen auf Monomere, einer oder mehrerer reduzierender Substanzen, die zum Aufbau eines Redox-Katalysatorsystems geeignet sind, wie zum Beispiel Sulfite, Bisulfite, Dithionite, Thiosulfate, Aldehydsulfoxylate, zum Beispiel Na-Formaldehydsulfoxylat, eingesetzt werden können.
 30

Ferner wird die Polymerisation durchgeführt in Gegenwart von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf Monomere, von einem oder mehreren
 35 der üblichen Suspendiermittel (Schutzkolloide) wie

beispielsweise Polyvinylalkohol, der gegebenenfalls noch bis zu 40 Mol-% Acetylgruppen enthält, Cellulose-
derivate wie wasserlösliche Methylcellulose, Carboxy-
methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxy-
5 propylcellulose sowie Gelatine, ferner Mischpolymeri-
sate von Maleinsäure beziehungsweise deren Halbestern
mit Styrolen, Polyvinylpyrrolidon und Copolymerisate
aus Vinylacetat und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt wird
in Gegenwart mindestens eines acetylgruppenhaltigen
10 Polyvinylalkohols, gegebenenfalls in Mischung mit ande-
ren Suspendiermitteln, polymerisiert.

Außerdem kann die Polymerisation in Gegenwart von 0,01
bis 1 Gew.-%, bezogen auf Monomere, von einem oder
15 mehreren Emulgatoren durchgeführt werden, wobei die
Emulgatoren in Mischung mit den obengenannten Suspen-
diermitteln eingesetzt werden.

Als Emulgatoren können anionische, amphotere, kationi-
sche sowie nicht-ionogene verwendet werden. Als anioni-
20 sche Emulgatoren sind geeignet beispielsweise Alkali-,
Erdalkali-, Ammoniumsalze von Fettsäuren wie Laurin-,
Palmitin-, oder Stearinsäure, von sauren Fettalkohol-
schwefelsäureestern, von Paraffinsulfosäuren, von Alkyl-
arylsulfosäuren wie Dodecylbenzol- oder Dibutyl-naphthalin-
25 sulfosäure, von Sulfobernsteinsäuredialkylestern sowie
die Alkali- und Ammoniumsalze von epoxygruppenhaltigen
Fettsäuren wie Epoxystearinsäure, von Umsetzungsprodukten
von Persäuren, zum Beispiel Peressigsäure mit ungesättig-
ten Fettsäuren wie Öl- oder Linolsäure oder ungesättigten
30 Oxyfettsäuren wie Rhizinolsäure.

Als amphotere beziehungsweise kationenaktive Emulgatoren
sind beispielsweise geeignet: Alkylbetaine wie Dodecyl-
betain sowie Alkylpyridiniumsalze wie Laurylpyridinium-
hydrochlorid, ferner Alkylammoniumsalze wie Oxethyldode-
35 cylammoniumchlorid. Als nicht-ionogene Emulgatoren sind

beispielsweise geeignet: Teilfettsäureester mehrwertiger Alkohole wie Glycerinmonostearat, Sorbitmonolaurat, -oleat; Polyoxyethylenester von Fettsäuren oder aromatischen Hydroxyverbindungen sowie Polypropylenoxid-Poly-
 5 ethylenoxid-Kondensationsprodukte.

Neben Katalysatoren, Suspendiermitteln (Schutzkolloiden) und gegebenenfalls Emulgatoren kann die Polymerisation in Gegenwart von Molekülgrößenreglern wie beispielsweise
 10 aliphatischen Aldehyden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Chlor- oder Bromkohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Di- und Trichlorethylen, Chloroform, Bromoform, Methylenchlorid sowie Mercaptanen durchgeführt werden.

15 Beispiele weiterer geeigneter Polymerisationshilfsstoffe finden sich in H. Kainer "Polyvinylchlorid und Vinylchlorid-Mischpolymerisate", Auflage 1965, Seiten 13 bis 34.

20 Zur Copolymerisation mit Vinylchlorid sind beispielsweise eines oder mehrere folgender Monomere geeignet: Olefine wie Ethylen oder Propylen, Vinylester von geradkettigen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen wie Vinylacetat, -propionat,
 25 -butyrat, -2-ethylhexoat, Vinylisotridecansäureester; Vinylhalogenide wie Vinylfluorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylether, Vinylpyridin, ungesättigte Säuren wie Malein-, Fumar-, Acryl-, Methacrylsäure und deren Mono- oder Diester mit Mono- oder Dialkoholen mit
 30 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; Maleinsäureanhydrid, Maleinsäureimid sowie dessen N-Substitutionsprodukte mit aromatischen cycloaliphatischen sowie gegebenenfalls verzweigten, aliphatischen Substitutionen; Acrylnitril, Styrol.

Zur Pfropfcopolymerisation können beispielsweise vernetzte oder unvernetzte elastomere Polymerisate verwendet werden, die durch Polymerisation von einem oder mehreren folgender Monomeren erhalten wurden; Diene wie Butadien, Cyclopentadien; Olefine wie Ethylen, Propylen; Styrol, ungesättigte Säuren wie Acryl- oder Methacrylsäure sowie deren Ester mit Mono- oder Dialkoholen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Acrylnitril, Vinylverbindungen wie Vinylester von geradkettigen oder verzweigten Carbonsäuren mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, Vinylhalogenide wie Vinylidenchlorid und Vinylchlorid. Letzteres jedoch nur mit mindestens einem der zuvor genannten Monomeren.

Die Polymerisation wird bei Temperaturen von 30 bis 80, vorzugsweise bei 45 bis 75 °C, ausgeführt, wobei gegebenenfalls unter Verwendung von mehr als 2 Rührgeschwindigkeiten und/oder mehreren Temperaturstufen polymerisiert werden kann.

Während der Polymerisation können ein oder mehrere folgender Stoffe, gegebenenfalls unter Konstanthaltung des Füllvolumens des Polymerisationsgefäßes, zugegeben werden: Wasser, wäßrige Lösungen, Monomere, Katalysatoren, Cokatalysatoren, weitere Polymerisationshilfsstoffe wie zum Beispiel Regler, Emulgatoren, Suspendiermittel.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene pulverförmige Polymerisate können wie bisher übliche Suspensionspolymerisate des Vinylchlorids, beispielsweise durch Strangpressen, Spritzgießen oder Kalandrieren, thermoplastisch verarbeitet werden.

Wie oben bereits ausgeführt, wird mit den neuen Verfahren eine besonders kostengünstige Trocknung des Polymeren erreicht, ohne die Kornmorphologie des Pro-

duktes und dessen Verwendbarkeit für die verschiedensten Einsatzzwecke ungünstig zu beeinflussen. Durch Abkürzung der Trockenzeit erhöht sich die Kapazität der Aufarbeitungsanlage.

5

Nachfolgende Beispiele und Vergleichsversuche sollen die Erfindung näher erläutern:

Vergleichsversuch A

10

In einen Autoklaven aus Edelstahl, der mit einem Rührer und einem Doppelmantel ausgerüstet ist, werden eingebracht:

15

1370 Teile entmineralisiertes Wasser,
0,49 Teile eines teilacetylierten Polyvinylalkohols, dessen 4 gew.-%ige wäßrige Lösung bei 20 °C eine Viskosität von 5 mPa·s aufweist, und der 20 Gew.-% Acetylgruppen besitzt,

20

0,17 Teile einer Methylhydroxypropylcellulose, deren 2 gew.-%ige wäßrige Lösung bei 20 °C eine Viskosität von 100 mPa·s besitzt, und die 22 Gew.-% Methoxyl- und 8 Gew.-% Hydroxypropylgruppen aufweist,

25

0,35 Teile Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat,
0,22 Teile Dilauroylperoxid,
1,7 Teile Sorbitanmonostearat.

30

Der Autoklav wird verschlossen mit N₂ gespült und evakuiert. Dann werden 850 Teile Vinylchlorid eindosiert und der Autoklaveninhalt unter Rühren über die Mantelheizung auf 60 °C erwärmt. Diese Temperatur wird während der gesamten Polymerisation gleichbleibend gehalten.

35

Nachdem der Druck im Autoklaven auf 0,7 MPa abgefallen ist, wird entspannt und an einer Probe der pH-Wert gemessen. Die Reaktionsmischung wird nun einer Behandlung

zur weitgehenden Entfernung von restlichem Monomeren
unterworfen und der Hauptteil der wäßrigen Flotte in
einer Zentrifuge abgetrennt.

Das noch 20 Gew.-% Wasser enthaltende Polymere wird in
5 einem Stromtrockner, anschließend in einem Zyklontrockner
und danach in einem Fließbettrockner jeweils mit er-
wärmter Luft getrocknet. Die Luft-Temperaturen und
mittleren Verweilzeiten des Polymeren sind nachfolgen-
der Tabelle zu entnehmen.

10 Nach Verlassen eines jeden Trockners wird eine Probe
des Polymeren genommen und darin der Wassergehalt (be-
zogen auf das Polymere) durch iodometrische Titration
bestimmt. Ferner werden nach Verlassen des letzten
Trockners der K-Wert des Polymeren nach DIN 53 726 und
15 der Grobkorn-Anteil ($>250\text{ }\mu\text{m}$) nach DIN 53 734 bestimmt.
Werte siehe Tabelle.

Vergleichsversuch B

20 Es wird verfahren, wie im Vergleichsversuch A, jedoch
werden vor Beginn der Polymerisation zusätzlich 0,85 Teile
Ammoniumhydrogencarbonat in den Autoklaven gegeben und
ein pH-Wert von 8,2 in der so erhaltenen wäßrigen Flotte
gemessen. Da nach dem Abtrennen des Hauptteils der wäß-
rigen Flotte das Produkt grießig aussieht, wird es nur
25 im Stromtrockner getrocknet, anschließend eine Probe im
Trockenschrank weiter getrocknet und K-Wert sowie Grob-
korn-Anteil bestimmt. Da letzterer viel zu hoch liegt,
wird von einer weiteren Trocknung abgesehen. Werte siehe
30 Tabelle.

Beispiel 1

Es wird verfahren wie im Vergleichsversuch A. 2,5 Stunden nach Einstellung der Polymerisationstemperatur wird durch Messung der Wärmeabgabe der Reaktionmischung der Vinylchlorid-Umsatz zu 50 Gew.-%, bezogen auf das ein-

gesetzte Vinylchlorid bestimmt. Nun werden 0,5 Teile Trinatriumphosphat in 20 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst, mittels weiteren 80 Teilen entmineralisiertem Wasser in den Autoklaven gedrückt und weiter
5 verfahren, wie im Vergleichsversuch A beschrieben. Nach Verlassen des Zyklontrockners hat das Polymere einen Wassergehalt von 0,13 Gew.-%, damit erübrigt sich die weitere Trocknung im Fließbett. Werte siehe Tabelle.

10 Vergleichsversuch C (analog DE-OS 26 19 877)

In den im Vergleichsversuch A beschriebenen Autoklaven werden eingebracht:

1320 Teile entmineralisiertes Wasser,
15 0,49 Teile des im Vergleichsversuch A beschriebenen teilacetylierten Polyvinylalkohols,
0,17 Teile der in Vergleichsversuch A beschriebenen Methylhydroxypropylcellulose,
0,8 Teile eines öllöslichen teilacetylierten Poly-
20 vinylalkohols mit einer Verseifungszahl von 470;
Brookfield-Viskosität bei 20 °C = 80 mPa·s,
0,35 Teile Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat,
0,25 Teile Dilauroylperoxid.

25 Der Autoklav wird verschlossen, mit N₂ gespült und evakuiert. Dann werden 820 Teile Vinylchlorid und 130 Teile Vinylacetat eindosiert und der Autoklaveninhalt unter Rühren auf 59 °C erwärmt. Diese Temperatur wird während der gesamten Polymerisation gleichbleibend
30 gehalten. Nachdem der Druck im Autoklaven auf 0,55 MPa gefallen ist, werden 0,45 Teile Natriumhydroxid in 2,5 Teilen entmineralisiertem Wasser gelöst mittels 100 Teilen entmineralisiertem Wasser in den Autoklaven gedrückt. Nach weiteren 5 min Rühren wird der Autoklav
35 entspannt und dann weiter behandelt, wie bei Vergleichsversuch A beschrieben. Werte siehe Tabelle.

Vergleichsversuch D

Es wird verfahren, wie im Vergleichsversuch C beschrieben, jedoch am Ende der Polymerisation kein Natriumhydroxid zugegeben. Werte siehe Tabelle.

Beispiel 2

Es wird verfahren, wie im Vergleichsversuch C beschrieben, jedoch erfolgt die Zugabe der genannten Menge Natriumhydroxid zur Reaktionsmischung 2 Stunden nachdem die Temperatur auf 59 °C eingestellt ist. Der Vinylchlorid-Umsatz beträgt dann 45 Gew.-%, bezogen auf eingesetztes Vinylchlorid. Am Ende der Polymerisation wird kein Natriumhydroxid zugegeben. Nach Verlassen des Zyklontrockners hat das Polymere einen Wassergehalt von 0,2 Gew.-%, damit erübrigt sich die weitere Trocknung im Fließbett. Werte siehe Tabelle.

In nachfolgender Tabelle bedeuten:

20	VC	= Vinylchlorid
	PVC	= Polyvinylchlorid
	VAc	= Vinylacetat
	Str-Tr	= Stromtrockner
	Zykl-Tr	= Zyklontrockner
25	Fl-Tr	= Fließbetttrockner
	VZ	= mittlere Verweilzeit
	ET	= Eingangs-Luft-Temperatur
	AT	= Ausgangs-Luft-Temperatur

Der Wassergehalt ist in Gew.-%, bezogen auf das feuchte Polymere, angegeben.

3505238

3505238

TABELLE

Vergleichs- versuch Beispiel	Polymeres	K-Wert	Neutralis. Mittel Gew.-%, bez. auf VC	1) pH	Trocknung										Wassergehalt in Gew.-% nach Verlassen des			Grob- anteil Gew.-% >250 µm	Bemerkungen
					Str-Ir			Zykl-Ir			Fl-Ir								
					VZ	ET °C	AT °C	VZ	ET °C	AT °C	VZ	ET °C	AT °C	Str-Ir	Zykl-Ir	Fl-Ir			
A	Homo-PVC	65	-	3,2	3 s	150	75	15 min	68	59	2 h	105	65	5,2	1,1	0,10	0	Fl-Ir notwendig	
B	Homo-PVC	65	0,1 % NH ₄ HCO ₃ am Anfang	7,2	3 s	150	75	-	-	-	-	-	-	4,6	-	-	35	Produkt wegen Grob- teilen unbrauchbar	
1	Homo-PVC	65	0,06 % Na ₃ PO ₄ bei 50% Umsatz	6,8	3 s	150	75	15 min	70	59	-	-	-	4,8	0,13	-	0	Fl-Ir <u>nicht</u> not- wendig	
C	Copolym. mit 10 Gew.-% VAc	60	0,06 % NaOH am Ende	4,8	3 s	140	78	20 min	70	65	2 h	105	60	2,4	1,1	0,24	0,3	Fl-Ir notwendig	
D	Copolym. mit 10 Gew.-% VAc	60	-	2,7	3 s	140	78	20 min	70	65	2 h	105	60	2,6	0,9	0,24	0	Fl-Ir notwendig	
2	Copolym. mit 10 Gew.-% VAc	60	0,06 % NaOH bei 45 % Un- satz	4,7	3 s	140	78	20 min	70	64	-	-	-	0,8	0,20	-	0,1	Fl-Ir <u>nicht</u> notwendig	

1) nach der Polymerisation